

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014238617

WPI Acc No: 2002-059315/200208

XRPX Acc No: N02-043924

**Pellicle used for protecting semiconductor mask from e.g. dust, consists of film made of synthetic quartz glass whose ohmic heating OH group content is below 20 parts per million**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG ); MITSUI CHEM INC (MITA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001305719	A	20011102	JP 2000126845	A	20000427	200208 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000126845 A 20000427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001305719	A		4 G03F-001/14	

JP 2001305719 A 4 G03F-001/14

Abstract (Basic): JP 2001305719 A

NOVELTY - The pellicle consists of a film made of a synthetic quartz glass whose ohmic heating OH group content is below 20 parts per million (ppm).

USE - Used for protecting semiconductor mask from e.g. dust.

ADVANTAGE - Improves the permeability of the pellicle with respect to laser radiation. Ensures stable formation of minute patterns on wafer for long period of time since photodegradation and variation in the light transmittance are reduced. Improves the light resistance of the pellicle.

pp; 4 DwgNo 0/0

Title Terms: PELLICLE; PROTECT; SEMICONDUCTOR; MASK; DUST; CONSIST; FILM; MADE; SYNTHETIC; QUARTZ; GLASS; OHM; HEAT; GROUP; CONTENT; BELOW; PART; PER; MILLION

Derwent Class: P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-001/14

File Segment: EPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-305719  
(P2001-305719A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001. 11. 2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 3 F 1/14

G 0 3 F 1/14

J 2 H 0 9 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-126845 (P2000-126845)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000. 4. 27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 岡田 要

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100103584

弁理士 角田 衛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペリクル

(57) 【要約】

【課題】 F<sub>2</sub>レーザを露光光源に用いる場合でも、光透過率が高く、耐光性に優れるペリクルを提供する。

【解決手段】 OH基の含有量が20ppm以下である合成石英ガラスの板をペリクル膜として用いてなる。ペリクル膜の厚さが1~500μmであること、ペリクル膜の厚さのばらつきが0.5μm以下であること、ペリクル膜を構成する合成石英ガラスの、面内のOH基含有量のばらつきが10ppm以下であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】OH基含有量が20ppm以下である合成石英ガラスの板をベリクル膜として用いてなることを特徴とするベリクル。

【請求項2】ベリクル膜の厚さが1～500 $\mu$ mである請求項1記載のベリクル。

【請求項3】ベリクル膜の厚さのばらつきが0.5 $\mu$ m以下である請求項1又は2記載のベリクル。

【請求項4】ベリクル膜を構成する合成石英ガラスの、面内のOH基含有量のばらつきが10ppm以下である請求項1、2又は3記載のベリクル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体マスクによるフォトリソグラフィを行なう際に、半導体マスクを塵埃から防護するために用いられるベリクルに関する。

【0002】

【従来の技術】フォトリソグラフィ工程によりLSI（高集積化回路）を作製する半導体デバイス製造プロセスでは、半導体マスクなどに塵埃等の異物が付着し、ウェハ上に転写することを防止するため、半導体マスクの片面又は両面にベリクルが設けられている。

【0003】このベリクルは、通常ベリクル膜（光線透過性防塵膜）が、アルミニウムなどの保持枠により半導体マスク表面から適当に離間して保持されるように構成されている。このため半導体マスク表面の配線パターンをウェハ上に転写する際に、半導体マスク表面とベリクル膜表面とは結像焦点距離が異なり、ベリクル膜上に異物が付着していても、ウェハ上に異物は転写されない。したがってベリクルで半導体マスクを覆えば、外部からの異物の侵入を防ぐとともに、半導体デバイス製造時の歩留りを向上させることができる。

【0004】ベリクルに用いるベリクル膜は、膜強度、耐光性、及び露光光源波長における光透過性等が要求され、例えば、従来のg線（436nm）、i線（365nm）などの光に対するベリクル膜材としては、主にニトロセルロース、プロピオン酸セルロースなどのセルロース系材料が用いられている。

【0005】一方、半導体デバイス製造プロセスでは、パターンの微細化による集積度向上のために、露光光源の短波長化が進められている。具体的には、現在、KrFエキシマレーザ（波長248nm）を露光光源とする書き込みが実現されており、ArFエキシマレーザ（波長193nm）が実現されつつあり、さらにより短波長の紫外線の使用が研究されている。このようなより短波長の紫外線として特にF<sub>2</sub>レーザ（波長157nm）が最有力視されている。

【0006】これらの短波長光源に耐久性のあるベリクル膜材として、短波長の紫外域で比較的吸収の少ない含フッ素樹脂が知られており、例として、サイトップ（C

YTOP、旭ガラス社製商品名）やテフロンAF（米国デュポン社製商品名）が挙げられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの含フッ素樹脂は、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザを露光光源とする場合には、良好な光透過性及び耐光性を示すが、F<sub>2</sub>レーザを露光光源とする場合には、光透過性が充分ではなく、またレーザ照射により容易に光分解（光劣化）してしまい、ベリクルとして実用に耐えない。

【0008】このため、波長157nmでの光透過性が高く、耐光性に優れるとともに膜強度に優れ、露光光源がF<sub>2</sub>レーザであっても利用できる新しいベリクルの出現が望まれている。本発明の目的は、F<sub>2</sub>レーザを露光光源に用いる場合でも、光透過性に優れるとともに耐光性、膜強度に優れたベリクルを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、OH基の含有量が20ppm以下である合成石英ガラスの板をベリクル膜として用いてなることを特徴とするベリクルを提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のベリクルによれば、ベリクル膜の光吸収によって生じる半導体デバイスの欠陥を防止し、露光効率の低下を抑制できる。波長157nmでの光内部透過率をより高くする観点では、OH基含有量は、好ましくは10ppm以下である。

【0011】また、ベリクル膜の厚さは1～500 $\mu$ mであることが好ましい。この厚さが500 $\mu$ mを超えると、厚さの面内均一性を確保することが困難となる傾向があり、逆に1 $\mu$ m未満になると、加工が困難になり、膜強度が低下するおそれがある。より好ましいベリクル膜の厚さは10～300 $\mu$ mである。

【0012】さらに、ベリクル膜の厚さのばらつきは0.5 $\mu$ m以下であることが好ましい。ここで「厚さのばらつき」とは、ベリクル膜の厚さの最大値と最小値との差をいう。ベリクル膜の厚さのばらつきが0.5 $\mu$ mを超えると、ベリクル膜での屈折により光路が変わるため、ウェハ上に転写されるパターンの位置がずれ、良好なフォトリソグラフィが行なえなくなるおそれがあるためである。

【0013】またフォトリソグラフィ工程において、良好な転写パターンを得るためには、ベリクル膜の光透過率を90%以上とし、かつベリクル膜全体における光透過率のばらつきを1%以内に抑えることが好ましい。ここで、「光透過率のばらつき」とは、光透過率の最大値から光透過率の最小値を引いた差をいう。

【0014】波長157nmでの光透過率のばらつきを1%以下に抑えるためには、ベリクル膜を構成する合成

石英ガラスの、面内のOH基含有量のばらつきを10ppm以下に抑えることが好ましい。ここで、「OH基含有量のばらつき」とは、OH基含有量の最大値と最小値の差をいう。より好ましくは、このばらつきを5ppm以下に抑える。

【0015】本発明のベリクルは、そのままの状態でも用いることもできるし、ベリクル膜の一方の面又は両方の面に、公知の無機又は有機の反射防止膜を設けて用いることもできる。この反射防止膜の材料としてはCaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、LiF等のフッ化物が例示できる。

【0016】また、本発明のベリクルは、上記ベリクル膜をベリクル枠の一方の側に張設し、他方の側を半導体マスク上に取り付けて用いられる。半導体マスクへの取り付けは、粘着剤塗布又は両面テープ貼着などにより、行なうことができる。

【0017】ベリクル枠としては、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等の金属製のものや、合成樹脂製、又はセラミック製のものが使用できるが、これに限定されない。また、ベリクル膜をベリクル枠に張設するために、接着剤、粘着剤などを使用できる。

【0018】ベリクル内部での発塵を防止するために、ベリクルの内面に粘着性物質層を形成してもよい。すなわち、ベリクル枠又はベリクル膜の内側に粘着層を設けると、ベリクルの内側からの発塵を防ぐとともに、浮遊している塵埃を固定して半導体マスクへの付着を防止できる。

【0019】本発明のベリクルを用いて、半導体デバイスを製造する場合は、本発明のベリクルを、ガラス板表面にクロム等の蒸着膜で回路パターンを形成した半導体マスクに装着し、レジストを塗布したシリコンウェハ上に、F<sub>2</sub>レーザ光源を用いて、その回路パターンを露光により転写することにより、LSIを製造する。

【0020】本発明によれば、F<sub>2</sub>レーザを露光光源として用いた場合にも、ベリクルの光劣化が小さく、また光透過率も良好であり、その結果として、フォトリソグラフィにより鮮鋭で微細化されたパターンをウェハ上に安定に形成できる。

【0021】

【実施例】以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は本実施例に限定されない。

【0022】公知のストウ法により、SiCl<sub>4</sub>を酸素素火炎中で加水分解させ、形成されたSiO<sub>2</sub>微粒子を基材上に堆積させて直径400mm、長さ600mmの多孔質石英ガラス体を作製した。多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉に設置し、150Pa以下の減圧下で昇温し、1000～1300℃にて所定時間保持し、続いて1450℃まで昇温し、この温度にて10時間保持し透明石英ガラス体(直径200mm、長さ450mm)を得た。

【0023】この透明石英ガラス体を120mm×14

0mm×厚さ0.5mmの合成石英ガラス板に加工し、MgF<sub>2</sub>の反射防止膜を施した。

【0024】反射防止膜の製造方法は以下のとおりである。例えば、電子ビーム蒸着装置を用いる場合には、真空容器内に基板とMgF<sub>2</sub>蒸着原料をセットした後、真空容器を1×10<sup>-3</sup>Pa以下に排気し、光学式や水晶振動式の成膜レートモニターで膜厚をモニターしながら、反射防止膜を積層する。

【0025】この際、300～400℃程度まで基板を加熱することは反射防止膜の耐久性向上や光学特性向上のために好ましい。基板の表裏両面に反射防止膜を蒸着する場合には、基板を裏返すことによって片面ずつ成膜される。

【0026】本例での膜厚、波長157nmでの光透過率およびOH基含有量の測定は、以下の方法によった。

(1) 膜厚：レーザ光を利用した厚さ測定器(キーンズ社製レーザフォーカス変位計)で測定した。

(2) 波長157nmでの光透過率：真空紫外分光光度計(アクトニリサーチ社製VTMS-502)を用いて測定した。

(3) OH基含有量：赤外分光光度計による測定を行ない、波長2.7μmでの吸収ピークから求めた(J. P. Williams et al., Ceramic Bull., 55(5), 524, 1976)。

【0027】面内での膜厚最大値及びそのばらつき、面内でのOH基含有量最大値及びそのばらつき、並びに面内の光透過率及びそのばらつきの関係を表1に示す。例1～5、例8及び例9は実施例であり、例6及び例7は比較例である。

【0028】なお、表1中の各項目の意味は以下のとおりである。

(1) 膜厚最大値：外周部より20mm間隔で格子状に30点測定した膜厚の中での、最大値をいう。

(2) 膜厚ばらつき：周部より20mm間隔で格子状に30点測定した膜厚の中での、最大値と最小値との差をいう。

(3) OH基量最大値：外周部より20mm間隔で格子状に30点測定したOH基含有量の中での、最大値をいう。

(4) OH基量ばらつき：外周部より20mm間隔で格子状に30点測定したOH基含有量の中での、最大値と最小値との差をいう。

(5) 光透過率最大値：外周部より20mm間隔で格子状に30点測定した波長157nmでの光透過率の中での、最大値をいう。

(6) 光透過率ばらつき：外周部より20mm間隔で格子状に30点測定した波長157nmでの光透過率の中での、最大値と最小値との差をいう。

【0029】

【表1】

	膜厚 最大値 ( $\mu$ m)	膜厚 ばらつき ( $\mu$ m)	OH基量 最大値 (ppm)	OH基量 ばらつき (ppm)	光透過率 最大値 (%)	光透過率 ばらつき (%)
例1	801.5	0.8	5.6	2.3	92.1	0.23
例2	800.3	0.8	8.4	4.9	91.9	0.43
例3	800.6	0.8	15.7	7.9	91.5	0.52
例4	800.5	0.8	17.3	8.5	91.8	0.75
例5	800.5	0.8	19.5	9.8	91.8	0.95
例6	800.4	0.8	25.5	12.5	91.0	1.07
例7	800.7	0.8	38.5	18.3	90.3	1.35
例8	800.7	0.6	8.4	3.9	92.0	0.56
例9	800.1	1.0	8.3	3.2	92.1	0.61

【0030】面内のOH基含有量の最大値が20ppm以下の場合においては、面内の光透過率のばらつきを1%以内に抑制できる。また面内において膜厚のばらつきがあると光透過率のばらつきが増大することがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明のペリクルは、F<sub>2</sub>レーザ光に対

する透過性に優れており、光劣化が小さく、また光透過率のばらつきも小さいので、これを半導体デバイス製造プロセスに用いることにより、微細なパターンをフォトリソグラフィにより長期にわたって安定的にウエハ上に形成できるという効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 菊川 信也  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 生田 順亮  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72)発明者 重松 茂人  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内

(72)発明者 中川 広秋  
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号  
三井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BC33